

10/533604

PCT/JP03/14574
PCT/PTO 29 APR 2005
17.11.03日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 3 4 2 4 5
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 3 4 2 4 5]

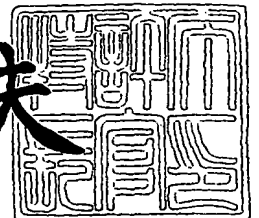
出 願 人 ソニー株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 5 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290642606

【提出日】 平成14年11月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/06
C08L101/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 原 富太郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 高木 良介

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】

要

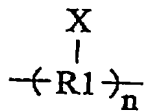
【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン伝導体およびシングリオン伝導体、並びにそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

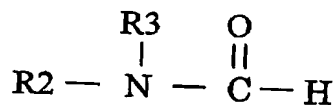
【請求項1】 化1で表される構造部を有する重合体と、
化2で表される構造を有する有機化合物と
を含むことを特徴とするプロトン伝導体。

【化1】



(式中、R1は炭素(C)を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化2】



(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

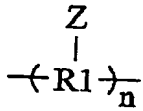
【請求項2】 前記有機化合物は、N、N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項3】 前記重合体と前記有機化合物とのモル比を重合体：有機化合物=a：bとすると、前記プロトン性解離基のモル数(a×n)に対する前記有機化合物のモル数bの比は、 $10 \leq b / (a \times n) \leq 30$ の範囲内であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

【請求項4】 前記プロトン性解離基は、-SO₃H基、-COOH基および-OH基のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のプロトン伝導体。

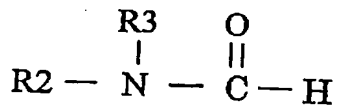
【請求項5】 化3で表される構造部を有する重合体と、
化4で表される構造を有する有機化合物と
を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体。

【化3】



(式中、R1は炭素(C)を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化4】



(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

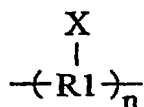
【請求項6】 前記有機化合物は、N、N-ジメチルホルムアミドおよびN-メチルホルムアミドのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項5記載のシングルイオン伝導体。

【請求項7】 前記重合体と前記有機化合物とのモル比を重合体：有機化合物=c：bとすると、前記カチオン性解離基のモル数(c×n)に対する前記有機化合物のモル数bの比は、10≤b/(c×n)≤30の範囲内であることを特徴とする請求項5記載のシングルイオン伝導体。

【請求項8】 前記カチオン性解離基は、-SO₃M基、-COOM基および-OM基(但し、Mはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)またはルビジウム(Rb)を表す)のうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載のシングルイオン伝導体。

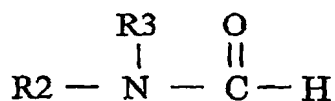
【請求項9】 化5で表される構造部を有する重合体を、化6で表される構造を有する有機化合物に対して、またはこの有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むことを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【化5】



(式中、R1は炭素(C)を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

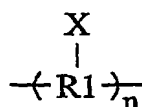
【化6】



(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

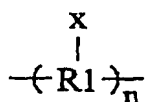
【請求項10】 化7または化8で表される構造部を有する重合体と、化9で表される構造を有する有機化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とするプロトン伝導体の製造方法。

【化7】



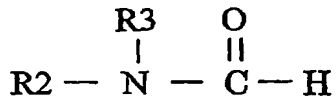
(式中、R1は炭素(C)を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化8】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、xはイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

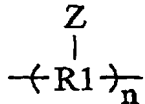
【化9】



(式中、R²およびR³はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

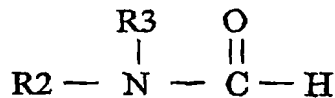
【請求項11】 化10で表される構造部を有する重合体を、化11で表される構造を有する有機化合物有機化合物に対して、またはこの有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体の製造方法。

【化10】



(式中、R¹は炭素(C)を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

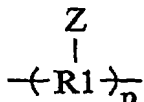
【化11】



(式中、R²およびR³はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

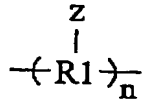
【請求項12】 化12または化13で表される構造部を有する重合体と、化14で表される構造を有する有機化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むことを特徴とするシングルイオン伝導体の製造方法。

【化12】



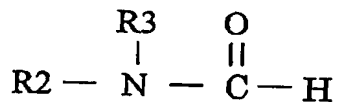
(式中、R 1は炭素 (C) を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nは $n > 1$ である。)

【化 1 3】



(式中、R 1は炭素を含む構成成分、zはイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nは $n > 1$ である。)

【化 1 4】



(式中、R 2およびR 3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素 (H) を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池、燃料電池、水素センサまたは生体内電極などのカチオンまたはプロトンの移動を伴うデバイスに用いられるプロトン伝導体およびシングルイオン伝導体、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン伝導機構を有する固体電解質の1種に、対イオン種を高分子化合物中に固定し、カチオンあるいはアニオンの片方のイオン種のみを移動させるシングルイオン伝導型高分子膜がある。このシングルイオン伝導型高分子膜としては、例えば、1969年にE.I.Du Pont 社によって開発されたN a f i o n (登録商標) が知られている。機構など実際の研究は1980年代に入って活発化し、カルボン酸基 (カルボキシ基) あるいはスルホン酸基 (スルホ基) を側鎖に結合したポリエチレングリコール誘導体など、いくつかのイオン伝導体の合成とその機構

の検討が行われてきた。その後も、環境問題のクローズアップによって燃料電池に関する技術が再び注目されるようになるに従い、固体電解質型燃料電池用の電解質膜としての研究が活発化し、近年特に多くの研究がなされている。

【0003】

このような経緯の下、現在もシングルイオン伝導体、特にプロトン伝導体の検討が盛んに進められている。プロトン伝導体の応用は広く、固体電解質型燃料電池用の電解質膜だけでなく、水素センサー用隔膜、生体模倣型水素移動膜、エレクトロミックディスプレイ用材料、化学リアクター用プロトン伝導膜あるいはプロトン移動型二次電池用電解質膜などの様々な分野で応用が期待され、基礎研究を含め多くの検討がなされている。

【0004】

ところが、シングルイオン伝導体にはイオン伝導度が低いという問題点があった。ポリエチレングリコール系イオン伝導性高分子などは、イオン伝導度が高分子のセグメント運動の温度依存性に大きく影響を受けてしまい、液系のイオン伝導度を凌駕するには至っていない。また、プロトン伝導体に関して言えば、膜中に存在する水分（プロトンキャリア）の影響を大きく受けるので、水の沸点である100℃を越えた領域ではプロトンキャリアの数が減少してプロトン伝導度が著しく減少し、実質的に使用できる温度範囲が100℃以下に限定されてしまうという問題点もあった。

【0005】

そこで、例えば、プロトン伝導性化合物中に酸素官能基を有する無機物を導入することにより、より高い材料強度で、かつ高いプロトン伝導度を発現できるようにした電解質膜が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、スルホン酸基を多数有する高分子化合物とガラス転移温度の低いカチオン輸送型高分子化合物とを混合することにより、高イオン伝導度を得ることができると共に、広い温度範囲で使用できるようにした複合膜も提案されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0006】

【特許文献1】

特開 2001-155744 号公報

【特許文献 2】

特許第 2962360 号明細書

【非特許文献 1】

ダブリュ．ビーチョレク (W.Wieczorek) 外、"エレクトロケミカ
アクタ (Elwctrochimica Acta)"、(イギリス)、エルゼヴィアサイエンス (Elsevier Science Ltd.)、2001 年、46 巻、p. 1427-1438

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 に記載されたプロトン伝導体では、膜強度を改善することはできるものの、プロトン伝導度が水分に依存することは変わりなく、使用の際には水分管理が必要となり、従来の問題点を完全に解決することはできない。また、特許文献 2 に記載されたプロトン伝導体では、イオンキャリアーとして高分子化合物を用いているので、水分が存在しない状態でもプロトン伝導が発現するが、プロトン伝導が高分子のセグメント運動に支配されるために無水状態での伝導度が低く、実用化のためには更なる工夫が必要であるという問題があった。

【0008】

なお、非水系溶媒中でのカチオン輸送機能については、N, N-ジメチルホルムアミドとりん酸とを用いた非水系プロトン伝導体の報告がある（例えば、非特許文献 1 参照。）。しかし、この伝導体はりん酸アニオンを含むのでシングルイオン伝導体ではなく、電気センサーや電池などへ使用することを考えた場合、アニオン種の化学的安定性や分極反応を考慮する必要があるという問題がある。更に、この伝導体は液体 2 成分系であり、ゲル化剤などを投入しないと成型体として用いることができず、各種アプリケーションへの展開を考えた場合、使用用途が限られるという問題もある。

【0009】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、膜などへの成形が容易で、かつ高い伝導度と広い作動温度領域を有し、特にプロトン伝導性化合

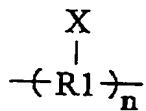
物においては水分の存在しない状態で高いプロトン伝導度を得ることができるプロトン伝導体およびシングリオン伝導体、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

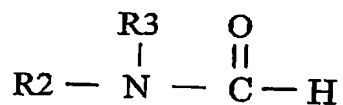
本発明によるプロトン伝導体は、化15で表される構造部を有する重合体と、化16で表される構造を有する有機化合物とを含むものである。

【化15】



(式中、R1は炭素(C)を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化16】

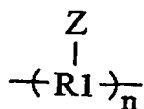


(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素(H)を表す。)

【0011】

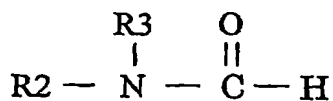
本発明によるシングリオン伝導体は、化17で表される構造部を有する重合体と、化18で表される構造を有する有機化合物とを含むものである。

【化17】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化18】

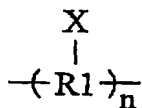


(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

【0012】

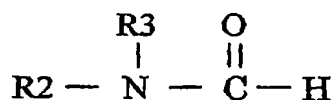
本発明による第1のプロトン伝導体の製造方法は、化19で表される構造部を有する重合体を、化20で表される構造を有する有機化合物に対して、またはこの有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むものである。

【化19】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化20】

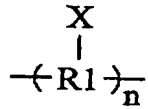


(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

【0013】

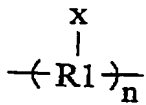
本発明による第2のプロトン伝導体の製造方法は、化21または化22で表される構造部を有する重合体と、化23で表される構造を有する有機化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むものである。

【化 2 1】



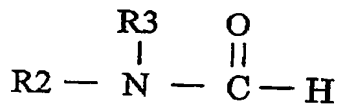
(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、X はプロトン性解離基をそれぞれ表し、n は $n > 1$ である。)

【化 2 2】



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、x はイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、n は $n > 1$ である。)

【化 2 3】

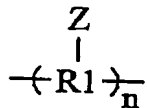


(式中、R 2 および R 3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

【0014】

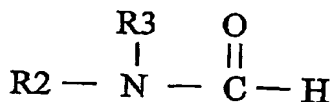
本発明による第 1 のシングルイオン伝導体の製造方法は、化 2 4 で表される構造部を有する重合体を、化 2 5 で表される構造を有する有機化合物有機化合物に対して、またはこの有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させる工程を含むものである。

【化 2 4】



(式中、R 1 は炭素を含む構成成分、Z はカチオン性解離基をそれぞれ表し、n は $n > 1$ である。)

【化25】

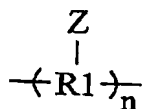


(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

【0015】

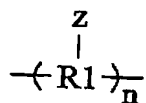
本発明による第2のシングルイオン伝導体の製造方法は、化26または化27で表される構造部を有する重合体と、化28で表される構造を有する有機化合物とを、溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させる工程を含むものである。

【化26】



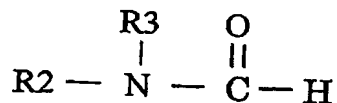
(式中、R1は炭素を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化27】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、zはイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【化28】



(式中、R2およびR3はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。)

【0016】

本発明によるプロトン伝導体およびシングルイオン伝導体では、有機化合物の=NCOH基が重合体に存在するプロトンまたはシングルイオンに対して相互作用

用することにより、重合体からプロトンまたはシングリオンが解離し、プロトン伝導性またはシングリオン伝導性が得られる。

【0017】

本発明による第1あるいは第2のプロトン伝導体の製造方法、または、第1あるいは第2のシングリオン伝導体の製造方法では、重合体が有機化合物あるいは有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸されることにより、または、重合体と有機化合物とが溶媒中において混合されることにより、本発明のプロトン伝導体またはシングリオン伝導体を得られる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

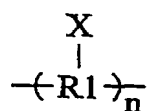
【0019】

〔第1の実施の形態〕

本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体は、重合体Aと有機化合物Bとを含む混合複合体である。重合体Aは、化29で表される構造部を有している。

【0020】

【化29】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Xはプロトン性解離基をそれぞれ表し、nはn>1である。)

【0021】

構成成分R1は、例えば炭素を主骨格とし、窒素(N)、フッ素(F)、硫黄(S)、酸素(O)あるいは水素などを含んでいてもよい。このうち窒素、フッ素、硫黄および酸素は炭素に結合している水素が置換された形で含まれていてもよく、主骨格の炭素が置換された形で含まれていてもよい。構成成分R1の具体的な構造としては、例えばC-C結合を主骨格とし、C=C結合、C-N結合、C

$\equiv\text{N}$ 結合, $\text{C}-\text{F}$ 結合, $\text{C}-\text{S}$ 結合, $\text{C}-\text{O}$ 結合, $\text{C}=\text{O}$ 結合, $\text{C}-\text{H}$ 結合, $\text{N}=\text{N}$ 結合, $\text{N}-\text{S}$ 結合, $\text{N}-\text{O}$ 結合, $\text{N}-\text{H}$ 結合, $\text{S}-\text{S}$ 結合, $\text{S}-\text{O}$ 結合, $\text{S}=\text{O}$ 結合, $\text{S}-\text{H}$ 結合, $\text{O}-\text{O}$ 結合あるいは $\text{O}-\text{H}$ 結合などを有していてもよい。

【0022】

プロトン性解離基Xとしては、例えば、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基（スルホン酸基）、 $-\text{COOH}$ 基（カルボン酸基）あるいは $-\text{OH}$ 基（水酸基）が挙げられる。プロトン性解離基Xは必ずしも1種類である必要はなく、2種以上を含んでいてもよい。

【0023】

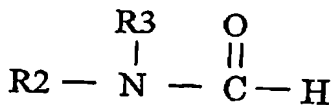
このような構造を有する代表的な重合体Aとしては、スルホン酸系フッ素樹脂あるいはカルボン酸系フッ素樹脂などが挙げられる。具体的な商品名で挙げれば、Du Pont 社の *Nafion*（登録商標）、旭化学工業株式会社の *Aciplex*（登録商標）あるいは旭硝子株式会社の *flemion*（登録商標）などがある。

【0024】

有機化合物Bは、化30で表される構造を有している。すなわち、 $=\text{NCOH}$ 基を有していればよく、1級アミンでも2級アミンでも3級アミンでもよい。

【0025】

【化30】



（式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ炭素を含む構成成分または水素を表す。）

【0026】

構成成分 R^2 , R^3 は、炭素を含む成分よりなる場合、例えば炭素を主骨格とし、水素あるいはハロゲンなどを含んでいてもよい。このうちハロゲンは炭素に結合している水素が置換された形で含まれ、その置換割合に特に制限はない。具体的な構造としては、例えば $\text{C}-\text{C}$ 結合を主骨格とし、 $\text{C}=\text{C}$ 結合, $\text{C}-\text{H}$ 結合, $\text{C}-\text{F}$ 結合, $\text{C}-\text{Cl}$ 結合, $\text{C}-\text{Br}$ 結合あるいは $\text{C}-\text{I}$ 結合などを有してい

てもよい。なお、構成成分R2と構成成分R3とは、互いに同一でもよく、異なっているもよい。

【0027】

このような有機化合物Bとしては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジブチルホルムアミド、ジイソプロピルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N-シクロヘキシルホルムアミド、N-ベンジルホルムアミド、あるいはホルムアミドなどが挙げられる。中でも、N、N-ジメチルホルムアミドあるいはN-メチルホルムアミドは、良好な特性を得ることができるので好ましい。なお、有機化合物Bは1種類でもよいが、2種以上を混合して含んでいてもよい。2種以上を含む場合には、互いに親和性が良好なものをを用いることが好ましく、その混合比率は任意である。

【0028】

このプロトン伝導体では、有機化合物Bの =NCOH 基が重合体Aに存在するプロトンに対して相互作用することにより、重合体Aからプロトンが解離し、プロトン伝導性が発現するものと考えられる。よって、重合体Aに存在するプロトン性解離基Xと、有機化合物Bとの数量比が、プロトン伝導度に大きく影響を与える要因となる。

【0029】

例えば、重合体Aと有機化合物Bとのモル比を重合体A：有機化合物B = a : b とすると、プロトン性解離基Xのモル数 ($= a \times n$) に対する有機化合物Bのモル数bの比は、 $10 \leq b / (a \times n) \leq 30$ の範囲内であることが好ましく、 $15 \leq b / (a \times n) \leq 25$ の範囲内であればより好ましい。有機化合物Bの比率が小さすぎると、プロトンの移動が円滑に進まず、プロトン伝導度が低下してしまい、比率が大きすぎると、相対的に重合体Aのプロトン量が減少し、キャリア数不足によりプロトン伝導度が低下してしまうからである。

【0030】

図1は、重合体AであるNafion117（登録商標）と有機化合物BであるN、N-ジメチルホルムアミドとを混合したプロトン伝導体における $b / (a$

$\times n$) とプロトン伝導度との関係を表したものである。このように、プロトン伝導度は、プロトン性解離基 X に対する有機化合物 B のモル比 $b / (a \times n)$ が大きくなるに従って大きくなり、 $b / (a \times n)$ が 20 付近において極大値を示したのち、小さくなる傾向が見られる。

【0031】

このプロトン伝導体は、有機化合物 B が単独で液状もしくは溶媒に溶解して液状の形態をとる場合には、例えば、次のようにして製造することができる。

【0032】

図 2 は本実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法を表すものである。まず、重合体 A のプロトン性解離基 X を酸処理などにより整える (ステップ S101)。酸処理としては、例えば、5% の過酸化水素水または 0.5 mol/l の硫酸水溶液に浸漬し、加温しながら攪拌する方法が一般的である。酸処理をしたのちは、酸処理による残渣が残らないように純水で十分に洗浄する。

【0033】

次いで、重合体 A を有機化合物 B あるいは有機化合物 B を溶媒に溶解させた溶液に浸漬し、重合体 A を有機化合物 B に対して含浸させる (ステップ S102)。重合体 A のプロトン性解離基 X と有機化合物 B の $=NCOH$ 基とが相互作用を及ぼすので、有機化合物 B は重合体 A 中に均一に導入される。その際、必要であれば、減圧処理または加熱処理などを行ってもよい。これにより、本実施の形態に係るプロトン伝導体を得られる。

【0034】

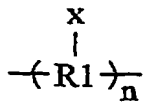
また、有機化合物 B が固体もしくは溶媒に対して希薄な状態でしか溶解できない場合には、例えば、次のようにして製造することができる。

【0035】

図 3 は、本実施の形態に係るプロトン伝導体の他の製造方法を表すものである。まず、例えば重合体 A と有機化合物 B とを溶媒中において混合し、同一の溶媒に分散させる。また、重合体 A に代えて、重合体 A の前駆体であり、イオン交換により重合体 A となり得る重合体 A' を用いてもよい (ステップ S201)。重合体 A' は化 31 で表される構造部を有するものである。

【0036】

【化31】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、xはイオン交換によりプロトン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nは $n > 1$ である。)

【0037】

次いで、溶媒を蒸発乾固させる(ステップS202)。続いて、例えば水素雰囲気中で直流電流を印加することによりイオン交換を行い、プロトン性解離基Xを整え、重合体A'を重合体Aとする(ステップS203)。なお、このイオン交換処理は、重合体A'を用いた場合に限らず、重合体Aを用いた場合にも行うようにしてもよい。これにより、本実施の形態に係るプロトン伝導体が得られる。この製造方法によっても、分散溶媒と重合体Aおよび有機化合物Bとの親和性、または分散溶媒と重合体A'および有機化合物Bとの親和性を調節することにより、重合体Aのプロトン性解離基Xまたは重合体A'のプロトン性解離基となり得る基xと有機化合物Bの=NCOH基との相互作用により、均一な複合体が得られる。なお、この製造方法は、有機化合物Bが単独で液状もしくは溶媒に溶解して液状の形態をとる場合についても適用することができる。

【0038】

このプロトン伝導体は次のように作用する。

【0039】

このプロトン伝導体では、電場が印加されると、有機化合物Bに含まれる=NCOH基が重合体Aに含まれるプロトンに対して相互作用を及ぼし、重合体Aからプロトンが解離し、移動する。よって、プロトンキャリアーとしての水が存在しなくても高い伝導性が得られ、広い温度範囲で優れた特性が得られる。

【0040】

このように本実施の形態に係るプロトン伝導体よれば、化29で表される構造部を有する重合体Aと、化30で表される構造を有する有機化合物Bとを含むよ

うにしたので、有機化合物Bの $=NCOH$ 基の作用により重合体Aからプロトン
を解離させ、移動させることができる。よって、保水が不要となり、広い温度範
囲で高いプロトン伝導性を得ることができると共に、プロトンのみを移動させる
ことができる。また、膜などへの成形も容易にすることができる。

【0041】

特に、プロトン性解離基Xに対する有機化合物Bのモル比 $b/(a \times n)$ を、
 $10 \leq b/(a \times n) \leq 30$ の範囲内、更には $15 \leq b/(a \times n) \leq 25$ の範
囲内とするようにすれば、プロトン伝導度をより向上させることができる。

【0042】

また、本実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法によれば、重合体Aを有
機化合物Bあるいは有機化合物Bを溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させるよ
うにしたので、または、重合体Aまたは重合体A'と有機化合物Bとを溶媒中
において混合し、溶媒を蒸発させるようにしたので、本実施の形態に係るプロトン
伝導体を簡便かつ均一に製造することができる。

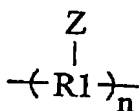
【0043】

[第2の実施の形態]

本発明の第2の実施の形態に係るシングルイオン伝導体は、重合体Cと有機化
合物Bとを含む混合複合体である。重合体Cは、プロトン性解離基Xに代えてカ
チオン性解離基Zを有することを除き、第1の実施の形態における重合体Aと同
一の構成を有している。すなわち、重合体Cは化32で表される構造部を有して
いる。

【0044】

【化32】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、Zはカチオン性解離基をそれぞれ表し、n
は $n > 1$ である。)

【0045】

カチオン性解離基 Z としては、例えば、 $-\text{SO}_3 \text{ M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基あるいは $-\text{OM}$ 基などが挙げられる。但し、M はリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K) またはルビジウム (Rb) のいずれかを表す。カチオン性解離基 Z は必ずしも 1 種類である必要はなく、2 種以上を含んでいてもよい。

【0046】

有機化合物 B は、第 1 の実施の形態と同一である。本実施の形態では、有機化合物 B の $=\text{NCOH}$ 基が重合体 C に存在するカチオンに対して相互作用することにより、カチオンが解離し、イオン伝導性が発現するものと考えられる。よって、重合体 C に存在するカチオン性解離基 Z と、有機化合物 B との数量比も、第 1 の実施の形態と同様の関係を有することが好ましい。例えば、重合体 C と有機化合物 B とのモル比を重合体 C : 有機化合物 B = $c : b$ とすると、カチオン性解離基 Z のモル数 ($= c \times n$) に対する有機化合物 B のモル数 b の比は、 $10 \leq b / (c \times n) \leq 30$ の範囲内であることが好ましく、 $15 \leq b / (c \times n) \leq 25$ の範囲内であればより好ましい。

【0047】

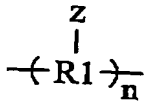
このシングルイオン伝導体は、第 1 の実施の形態と同様にして製造することができる (図 2 および図 3 参照)。但し、図 2 に示した方法による場合には、酸処理 (ステップ S101 参照) を行ったのち、例えば、水酸化リチウム水溶液または水酸化ナトリウム水溶液などの目的のカチオンを含む水酸化物水溶液に浸漬してカチオン交換処理を行い、カチオン性解離基 Z を整える。次いで、一旦乾燥処理を行い、カチオン交換の際に使用した溶媒を除去する。そののち、重合体 C を有機化合物 B に対して含浸させる (ステップ S102 参照)。

【0048】

また、図 3 に示した方法による場合には、重合体 C または重合体 C の前駆体である化 33 で表される構造部を有する重合体 C' と、有機化合物 B とを溶媒中において混合する (ステップ S201 参照)。イオン交換 (ステップ S203 参照) は、例えばリチウム金属などを対局とした直流電流印加により行い、目的とするカチオン性解離基 Z に整える。

【0049】

【化33】



(式中、R1は炭素を含む構成成分、zはイオン交換によりカチオン性解離基となり得る基をそれぞれ表し、nは $n > 1$ である。)

【0050】

このように本実施の形態に係るシングルイオン伝導体よれば、化32で表される構造部を有する重合体Cと、化30で表される構造を有する有機化合物Bとを含むようにしたので、有機化合物Bの=NCOH基の作用により重合体Cからカチオンを解離させ、移動させることができる。よって、カチオンのみを移動させることができると共に、広い温度範囲で高いイオン伝導性を得ることができる。また、膜などへの成形も容易にすることができる。

【0051】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0052】

(実施例1-1)

まず、重合体Aとして、プロトン性解離基Xの1mol当たりの分子量(酸当量)が1200g/molであるパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を用意し、10%の過酸化水素水および0.5mol/lの硫酸水溶液を用いて酸処理を行い、プロトン性解離基Xをスルホン酸基とした。次いで、このパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を120℃、1333Paで24時間乾燥させたのち、有機化合物BであるN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に室温で100時間浸漬し、含浸させた。これにより表1に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。なお、有機化合物Bの導入量は、有機化合物Bへの含浸処理前後の膜質量を測定し、数1に示した式により算出した。

【0053】

【表 1】

	プロトン性 解離基 X	有機 化合物 B	有機 化合物 B の導入量	プロトン性解離基 X に対する有機化 合物 B のモル比 (b/(a×n))	プロトン伝導度 ($\times 10^{-4}(\text{S/cm})$)		
					70℃	23℃	-20℃
実施例 1-1	-SO ₃ H	DMF	0.57	20.1	9.0	5.0	2.0
実施例 1-2	-COOH	DMF+MF	0.48	13.8	6.0	4.0	1.5
実施例 1-3	-SO ₃ H	BF	0.42	10.0	4.0	1.7	0.40
実施例 1-4	-COOH	MF	0.71	37.6	1.5	0.40	0.04
比較例 1-1	-COOH	ギ酸ブチル	0.38※	11.2※	0.12	0.08	0.03

※ ギ酸ブチルの導入量およびそのモル比を参考として示す。

【0054】

【数 1】

有機化合物 B の導入量 = (含浸後の質量 - 含浸前の質量) / (含浸後の質量)

【0055】

得られたプロトン伝導体を面積が 2 cm^2 となるように切断し、交流インピーダンス測定により、70℃から-20℃におけるプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および図 4 に示す。表 1 および図 4 に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるプロトン伝導度はそれぞれ $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 $5.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ および $2.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と非常に高かった。

【0056】

(実施例 1-2)

まず、重合体 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量 (酸当量) が 1200 g/mol であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜

を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させた。続いて、有機化合物 B として、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) と N-メチルホルムアミド (MF) とを 1:1 の体積比で混合したものを用意し、この混合物にパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を室温で 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-2 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および図 4 に示す。

【0057】

表 1 および図 4 に示したように、70℃, 30℃ および -20℃ におけるプロトン伝導度はそれぞれ $6.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ および $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ と実施例 1-1 と同様に非常に高かった。

【0058】

(実施例 1-3)

まず、メタノールとエタノールとプロパノールとを混合した溶媒に、重合体 A' として、イオン交換によりプロトン性解離基となり得る基 x の 1 mol 当たりの分子量が 1200 g/mol であるパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換樹脂を 5 質量% の濃度で溶解し、混合溶液を作製した。次いで、この混合溶液 100 g に、有機化合物 B である N-ベンジルホルムアミド (BF) 6 g を添加・混合したのち、60℃、13332 Pa で 48 時間乾燥させ、重合体 A' と有機化合物 B とを含む白色半透明膜を得た。続いて、得られた膜をカーボンシートで挟み込み、水素雰囲気中で 1 mA/cm^2 の直流電流を 12 時間印加することにより水素置換を行い、プロトン性解離基 X をスルホン酸基とした。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-3 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および図 4 に示す。

【0059】

表 1 および図 4 に示したように、70℃, 30℃ および -20℃ におけるプロ

トン伝導度はそれぞれ $4.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $1.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ および $4.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ と実施例 1-1 と同様に非常に高かった。

【0060】

(実施例 1-4)

まず、重合体 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量 (酸当量) が 1200 g/mol であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させたのち、有機化合物 B として N-メチルホルムアミド (MF) を沸点還流させた中に 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。実施例 1-4 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および図 4 に示す。

【0061】

表 1 および図 4 に示したように、 70°C , 30°C および -20°C におけるプロトン伝導度はそれぞれ $1.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $4.0 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $4.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と実施例 1-1 よりは低いものの非常に高かった。

【0062】

(比較例 1-1)

まず、重合体 A として、プロトン性解離基 X の 1 mol 当たりの分子量 (酸当量) が 1200 g/mol であるパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例 1-1 と同様にして酸処理をし、プロトン性解離基 X をカルボン酸基とした。次いで、このパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を実施例 1-1 と同様の条件で乾燥させた。続いて、有機化合物 B に代えて、 =NC(OH) 基を含まない沸点 107°C のギ酸ブチル: $\text{H-C(=O)-O-C}_3\text{H}_7$ を用意し、このギ酸ブチルにパーフルオロカルボン酸系高分子イオン交換膜を室温で 100 時間浸漬し、含浸させた。これにより表 1 に示した組成を有するプロトン伝導体を得た。比較例 1-1 のプロトン伝導体についても、実施例 1-1 と同様にしてプロトン伝導度を算出した。得られた結果を表 1 および図 4 に示す。

【0063】

表1および図4に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるプロトン伝導度はそれぞれ $1.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、 $8.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ および $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ と実施例1-1~1-4に比べて低かった。

【0064】

(実施例1-1~1-4の結論)

すなわち、 $=\text{NCOH}$ 基を有する有機化合物Bを含むようにすれば、優れたプロトン伝導性を得られることが分かった。また、プロトン性解離基Xは $-\text{SO}_3\text{H}$ 基でも $-\text{COOH}$ 基でもよく、製造方法についても、上記実施の形態で説明した2種類のどちらでも優れたプロトン伝導体を得られることが分かった。更に、プロトン性解離基Xに対する有機化合物Bのモル比 $b/(a \times n)$ を20程度に調整した実施例1-1のプロトン伝導度が最も高く、プロトン性解離基Xに対する有機化合物Bのモル比を $10 \leq b/(a \times n) \leq 30$ の範囲内、更には $15 \leq b/(a \times n) \leq 25$ の範囲内とすればより好ましいことが確認された。

【0065】

(実施例2-1)

まず、重合体Cとして、実施例1-1と同一のパーフルオロスルホン酸系高分子イオン交換膜を用意し、実施例1-1と同様にして酸処理をしたのち、2mol/1の水酸化リチウム水溶液中に24時間以上含浸させてイオン交換処理をし、カチオン性解離基Zを $-\text{SO}_3\text{Li}$ 基とした。このイオン交換後の膜を水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して塩酸による中和滴定を行い、残存プロトン量を算出したところ、イオン交換率は90%以上であった。次いで、このイオン交換後の膜を実施例1-1と同様の条件で乾燥させたのち、実施例1-1と同様にして有機化合物BであるN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に浸漬し、含浸させた。これにより表2に示した組成を有するシングルイオン伝導体を得た。得られたシングルイオン伝導体についても、実施例1-1と同様にしてイオン伝導度を算出した。得られた結果を表2および図5に示す。

【0066】

【表 2】

	カチオン性 解離基Z	有機 化合物 B	有機 化合物 B の導入量	カチオン性解離基Z に対する有機化 合物 B のモル比 (b/(c×n))	イオン伝導度 ($\times 10^{-5}(\text{S/cm})$)		
					70℃	23℃	-20℃
実施例 2-1	-SO ₃ Li	DMF	0.52	16.3	7.5	3.0	1.7
実施例 2-2	-SO ₃ Li	MF	0.47	13.2	6.9	2.8	1.9
比較例 2-1	-SO ₃ Li	ギ酸ブチル	0.40※	10.0※	0.04	0.025	0.018

※ ギ酸ブチルの導入量およびそのモル比を参考として示す。

【0067】

表 2 および図 5 に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるイオン伝導度はそれぞれ $7.5 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 、 $3.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ および $1.7 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ と非常に高かった。

【0068】

(実施例 2-2)

有機化合物 B として N-メチルホルムアミド (MF) を用いたことを除き、他は実施例 2-1 と同様にしてシングルイオン伝導体を作製し、イオン伝導度を算出した。得られた結果を表 2 および図 5 に示す。表 2 および図 5 に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるイオン伝導度はそれぞれ $6.9 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 、 $2.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ および $1.9 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ と実施例 2-1 と同様に非常に高かった。

【0069】

(比較例 2-1)

有機化合物 B に代えて、=NCOH 基を含まないギ酸ブチルを用いたことを除き、他は実施例 2-1 と同様にしてシングルイオン伝導体を作製し、イオン伝導度を算出した。得られた結果を表 2 および図 5 に示す。表 2 および図 5 に示したように、70℃、30℃および-20℃におけるイオン伝導度はそれぞれ 4.0

$\times 10^{-7} \text{ S/cm}$, $2.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ および $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ と実施例 2-1, 2-2 に比べて低かった。

【0070】

(実施例 2-1, 2-2 の結論)

すなわち、 =NCOH 基を有する有機化合物 B を含むようにすれば、シングルイオン伝導体についても、優れたイオン伝導性を得られることが分かった。

【0071】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、重合体 A, C について具体的に例を挙げて説明したが、構成成分 R 1 と、この構成成分 R 1 に結合したプロトン性解離基 X またはカチオン性解離基 Z とを有するものであれば、他の重合体を用いてもよい。

【0072】

また、上記実施の形態および実施例では、有機化合物 B について具体的に例を挙げて説明したが、化 30 で表される構造を有するものであれば、他の有機化合物を用いてもよい。

【0073】

更に、上記実施の形態および実施例では、本発明のプロトン伝導体およびシングルイオン伝導体の製造方法について具体的に説明したが、他の方法により製造するようにしてもよい。

【0074】

【発明の効果】

以上説明したように請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 に記載のプロトン伝導体、または請求項 5 ないし請求項 8 のいずれか 1 に記載のシングルイオン伝導体によれば、化 1 または化 3 で表される構造部を有する重合体と、化 2 または化 4 で表される構造を有する有機化合物とを含むようにしたので、有機化合物の =NCOH 基の作用により重合体からプロトンまたはカチオンを解離させ、移動させることができる。よって、広い温度範囲で高いプロトン伝導性またはイオン伝

導性を得ることができると共に、プロトンまたはカチオンのみを移動させることができる。また、膜などへの成形も容易にすることができる。更に、プロトン伝導体については、保水も不要とすることができる。

【0075】

特に、請求項3記載のプロトン伝導体、または請求項7記載のシングリオン伝導体によれば、プロトン性解離基またはカチオン性解離基に対する有機化合物Bのモル比を10以上30以下の範囲内とするようにすれば、プロトン伝導度またはイオン伝導度をより向上させることができる。

【0076】

また、請求項9あるいは請求項10記載のプロトン伝導体の製造方法、または請求項11あるいは請求項12記載のシングリオン伝導体の製造方法によれば、重合体を有機化合物あるいは有機化合物を溶媒に溶解させた溶液に対して含浸させるようにしたので、または、重合体と有機化合物とを溶媒中において混合し、溶媒を蒸発させるようにしたので、本発明のプロトン伝導体またはシングリオン伝導体を簡便かつ均一に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体におけるプロトン性解離基Xに対する有機化合物Bのモル比とプロトン伝導度との関係を表す特性図である。

【図2】

本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体の製造方法を表す流れ図である。

【図3】

本発明の第1の実施の形態に係るプロトン伝導体の他の製造方法を表す流れ図である。

【図4】

本発明の実施例1-1～1-4に係るプロトン伝導体における温度とプロトン伝導度との関係を表す特性図である。

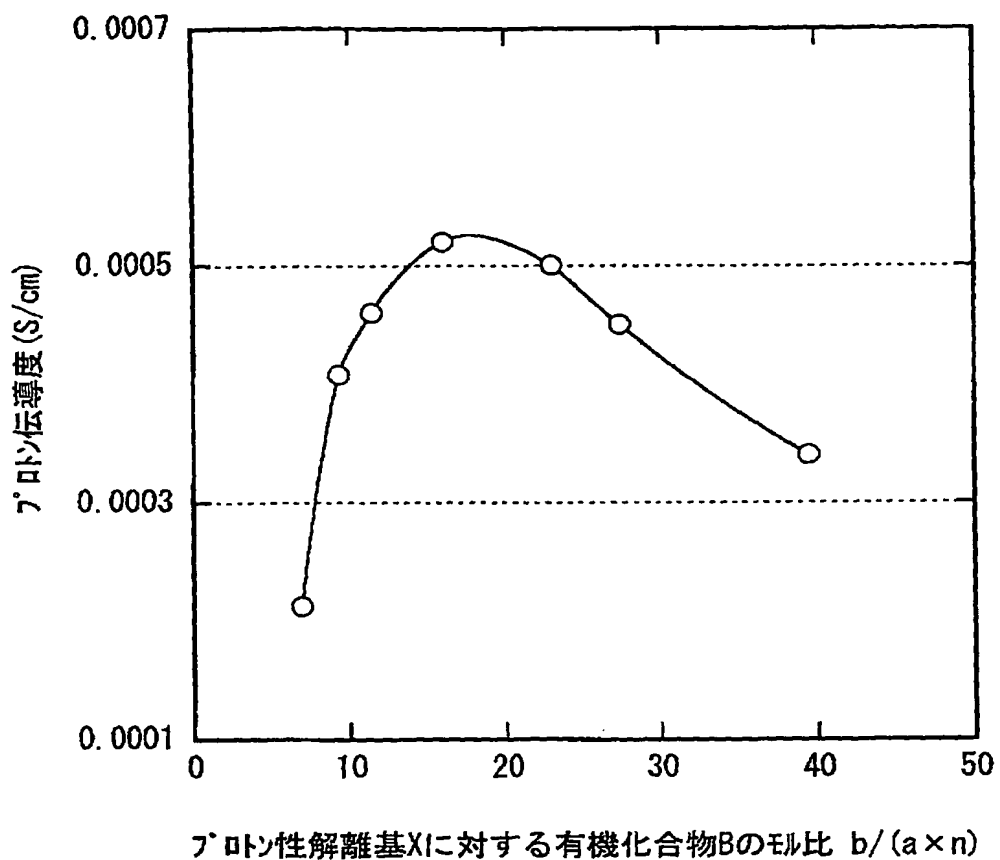
【図5】

本発明の実施例 2-1, 2-2 に係るシングルイオン伝導体における温度とイオン伝導度との関係を表す特性図である。

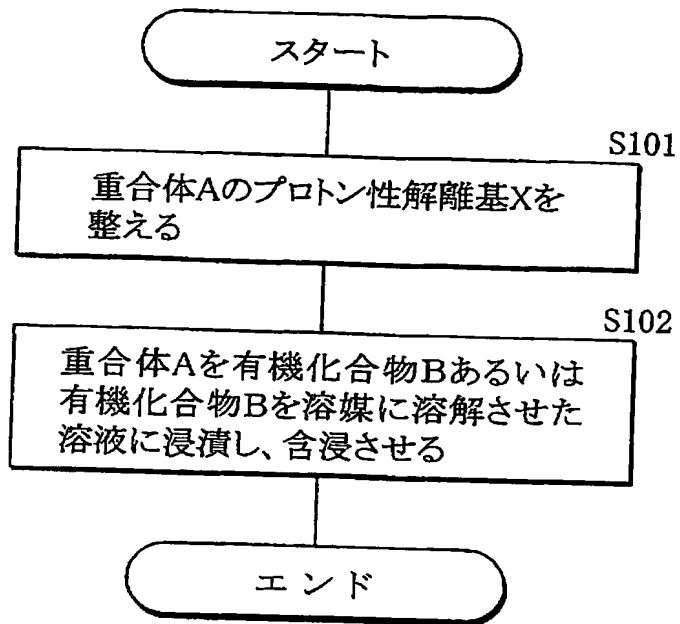
【書類名】

図面

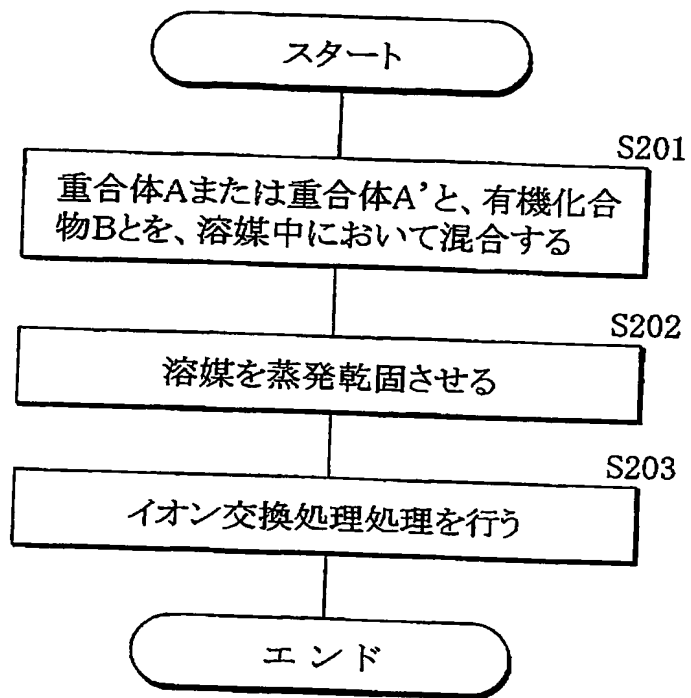
【図 1】



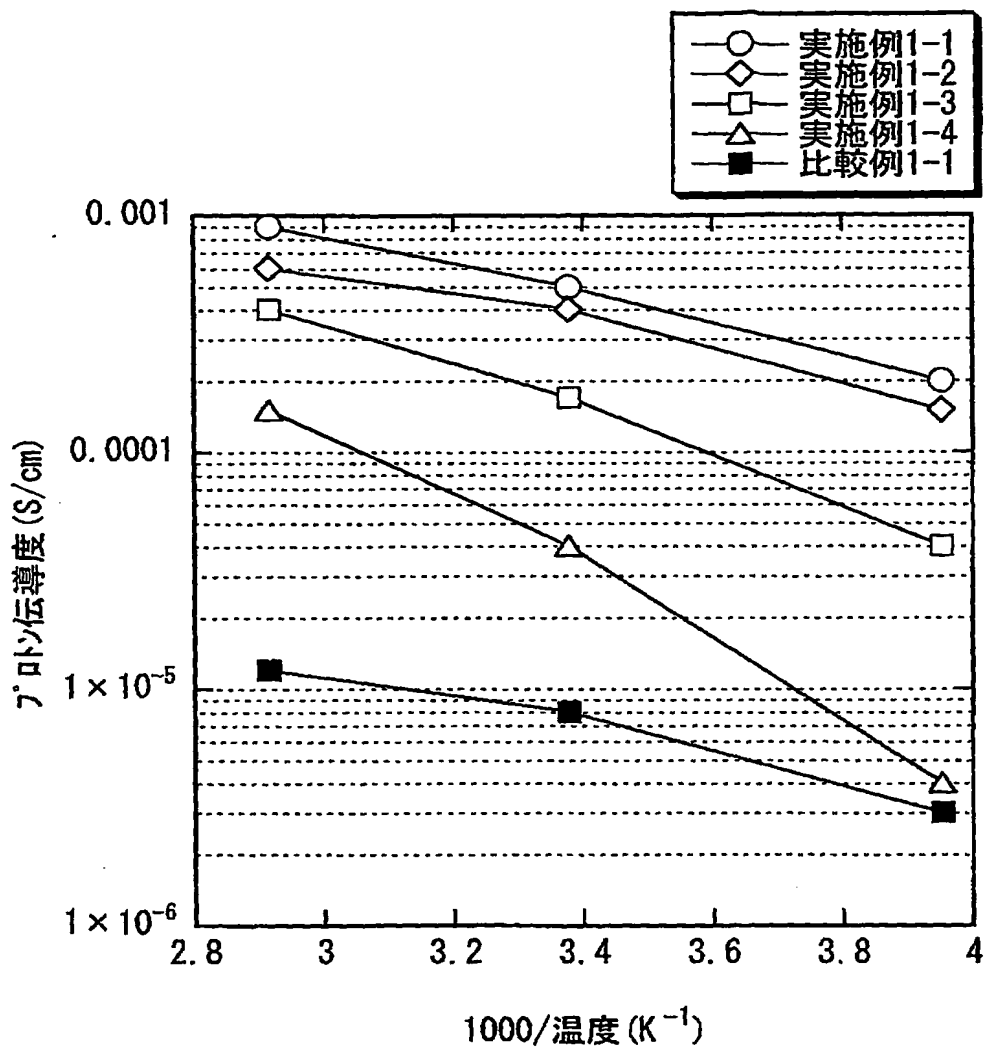
【図 2】



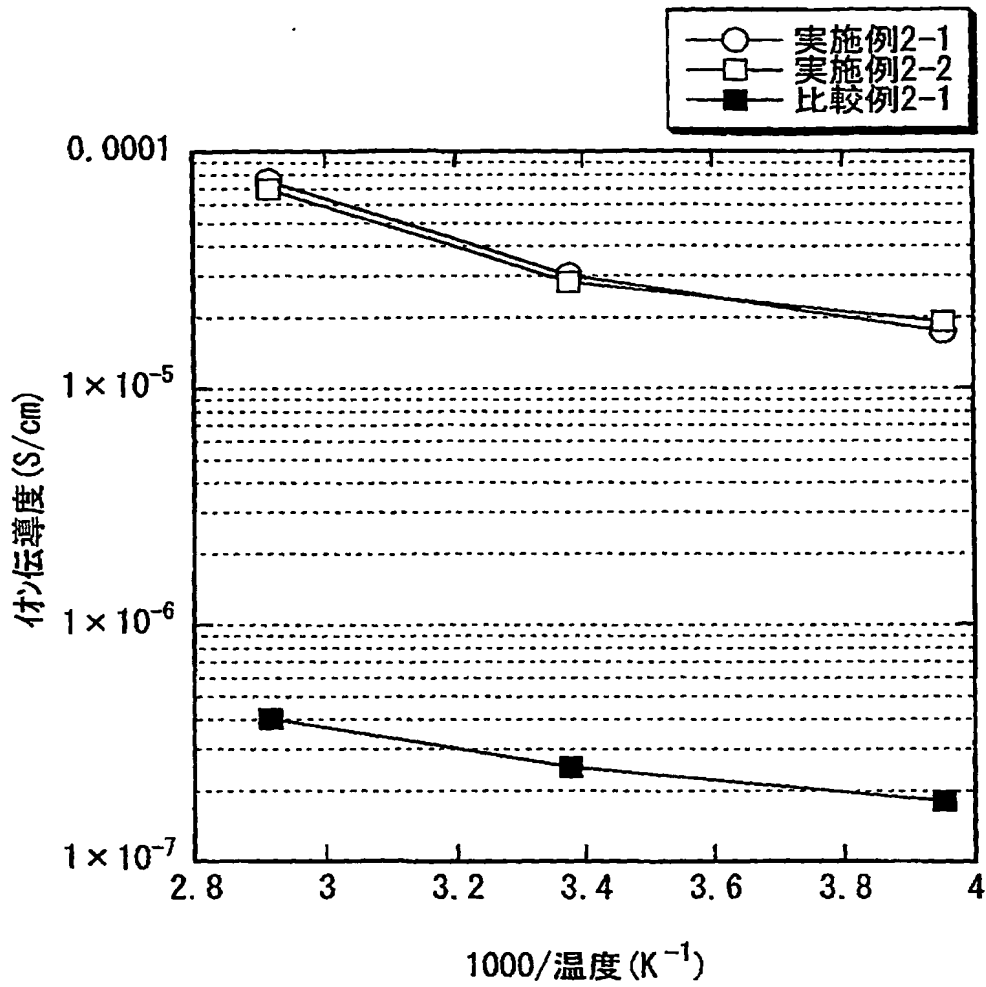
【図3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】

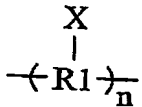
要約書

【要約】

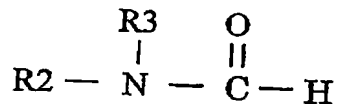
【課題】 高い伝導度および広い作動温度領域を有するプロトン伝導体およびシングルイオン伝導体並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 化34の構造部を有する重合体と、化35の構造を有する有機化合物とを含む。Xはプロトン性解離基、R1は炭素を含む構成成分、R2, R3は炭素を含む構成成分または水素、 $n > 1$ である。有機化合物の=NCOH基の作用により重合体からプロトンを解離させ、移動させることができる。よって、保水が不要であり、広い温度範囲で高いプロトン伝導性を得ることができる。

【化34】



【化35】



特願 2 0 0 2 - 3 3 4 2 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 8 5]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
新規登録
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
ソニー株式会社